

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000239806
PUBLICATION DATE : 05-09-00

$$C + N \leq 0.03\%$$

APPLICATION DATE : 24-02-99
APPLICATION NUMBER : 11046778

I

APPLICANT : SUMITOMO METAL IND LTD;

INVENTOR : DOI NORIFUMI;

INT.CL. : C22C 38/00 C22C 38/46 C22C 38/50
H01M 8/02

TITLE : FERRITIC STAINLESS STEEL FOR
SOLID HIGH POLYMER TYPE FUEL
BATTERY SEPARATOR

$$10.5\% \leq Cr + 3 \times Mo \leq 43\%$$

II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the poisoning of an electrode carrying catalyst caused by eluted metallic ions and to suppress the increase of contact resistance in the stainless steel even in the case of use as being pure by specifying the contents of C, N, Cr and Mo in stainless steel having a specified compsn. and the passivity retaining current density in an aq. soln. of sulfuric acid.

SOLUTION: The compsn. of ferritic stainless steel is composed of the one contg., by weight, $\leq 0.012\%$ C, 0.01 to 0.6% Si, 0.01 to 0.6% Mn, $\leq 0.026\%$ P, $\leq 0.004\%$ S, $\leq 0.02\%$ N, $\leq 0.2\%$ V, 0.01 to 0.8% Cu, 0.2% to 0.6% Ni, 10.5 to 35% Cr, 0.5 to 5% Mo and 0.001 to 0.2% Al. Also, the contents of C, N, Cr and Mo satisfy the inequalities I and II. Moreover, in a soln. in which the temp. of an aq. soln. of sulfuric acid of pH 2.6 at 25°C is increased to 80°C, the passivity retaining current density in 0.2 Vvs.SCE is controlled to 50 $\mu A/cm^2$.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239806

(P2000-239806A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 2	C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z 5 H 0 2 6
38/46		38/46	
38/50		38/50	
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	B

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-46778

(22) 出願日 平成11年2月24日(1999.2.24)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 樽谷 芳男

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72) 発明者 関 彰

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(74) 代理人 100103481

弁理士 森 道雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池セパレータ用フェライト系ステンレス鋼

(57) 【要約】

【課題】 高価な表面処理を施す必要がなく、無垢のまま
で利用できる固体電解質型燃料電池のセパレータ用フェ
ライト系ステンレス鋼の提供。

【解決手段】 S、P、N、V等の不純物を極く低く制限
し、CuおよびNiを積極的に含有量させると共に、C
rとMoの含有量を(Cr+3×Mo)が10.5~4
3%を満足するようにする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、C:0.012%以下、Si:0.01~0.6%、Mn:0.01~0.6%、P:0.026%以下、S:0.004%以下、N:0.02%以下、V:0.2%以下、Cu:0.01~0.8%、Ni:0.2~6%、Cr:10.5~35%、Mo:0.5~5%、Al:0.001~0.2%を含有し、かつC、N、CrおよびMo含有量は下記式①、②を満足する範囲内にあり、25℃におけるpHが2.6の硫酸水溶液を80℃に昇温した硫酸水溶液中で、0.2V vs. SCEにおける不動態保持電流密度が、 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータ用フェライト系ステンレス鋼。

$C+N \leq 0.03\%$ ①

$10.5\% \leq Cr + 3 \times Mo \leq 43\%$ ②

ここで、元素記号は各元素の含有量(重量%)を示す。

【請求項2】重量%で、C:0.012%以下、Si:0.01~0.6%、Mn:0.01~0.6%、P:0.026%以下、S:0.004%以下、N:0.02%以下、V:0.2%以下、Cu:0.01~0.8%、Ni:0.2~6%、Cr:10.5~35%、Mo:0.5~5%、Al:0.001~0.2%を含有し、さらにNb:0.001~0.3%、Ti:0.001~0.15%の一方または双方を含み、かつC、N、Cr、Mo含有量は、下記式③および④を満足し、かつNbおよびTi含有量は下記式③および④を満足する範囲内にあり、25℃におけるpHが2.6の硫酸水溶液を80℃に昇温した硫酸水溶液中で、0.2V vs. SCEにおける不動態保持電流密度が $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする固体高分子型燃料電池セパレータ用フェライト系ステンレス鋼。

$C+N \leq 0.03\%$ ①

$10.5\% \leq Cr + 3 \times Mo \leq 43\%$ ②

$6 \leq Nb/C \leq 25$ ③

$6 \leq Ti/(C+N) \leq 25$ ④

ここで、元素記号は各元素の含有量(重量%)を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、自動車搭載用や家庭用等の小型分散型電源として用いられる固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、水素および酸素を利用して直流電力を発電する電池であり、固体電解質型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、リン酸型燃料電池および固体高分子型燃料電池などがある。燃料電池の名称は、電池の根幹をなす『電解質』部分の構成材料に由来している。

【0003】現在、商用段階に達している燃料電池には、リン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池がある。

燃料電池のおおよその運転温度は、固体電解質型燃料電池で1000℃、熔融炭酸塩型燃料電池で650℃、リン酸型燃料電池で200℃および固体高分子型燃料電池で80℃である。

【0004】固体電解質型燃料電池は、運転温度が80℃前後と低く起動-停止が容易であり、エネルギー効率も40%程度が期待できることから、小事業所、電話局などの非常用分散電源、都市ガスを燃料とする家庭用小型分散電源、水素ガス、メタノールあるいはガソリンを燃料とする低公害電気自動車搭載用電源として、世界的に実用化が期待されている。

【0005】上記の各種の燃料電池は、『燃料電池』と言う共通の呼称で呼ばれているものの、それぞれの電池構成材料を考える場合には、全く別物として捉えることが必要である。使用される電解質による構成材料の腐食の有無、380℃付近から顕在化し始める高温酸化の有無、電解質の昇華と再析出、凝結の有無等により求められる性能、特に耐食性能が、それぞれの燃料電池で全く異なるためである。実際、使用されている材料も様々であり、黒鉛系素材から、Niクラッド材、高合金、ステンレス鋼と多様である。

【0006】商用化されているリン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池に使用されている材料を、固体高分子型燃料電池の構成材料に適用することは全く考えることができない。

【0007】図1は、固体高分子型燃料電池の構造を示す図で、図1(a)は、燃料電池セル(単セル)の分解図、図1(b)は燃料電池全体の斜視図である。同図に示すように、燃料電池1は単セルの集合体である。単セルは、図1(a)に示すように固体高分子電解質膜2の1面に燃料電極膜(アノード)3を、他面には酸化剤電極膜(カソード)4が積層されており、その両面にセパレータ5a、5bが重ねられた構造になっている。

【0008】代表的な固体高分子電解質膜2としては、水素イオン(プロトン)交換基を有するフッ素系イオン交換樹脂膜がある。

【0009】燃料電極膜3および酸化剤電極膜4には、粒子状の白金触媒と黒鉛粉、必要に応じて水素イオン(プロトン)交換基を有するフッ素樹脂からなる触媒層が設けられており、燃料ガスまたは酸化性ガスと接触するようになっている。

【0010】セパレータ5aに設けられている流路6aから燃料ガス(水素または水素含有ガス)Aが流されて燃料電極膜3に水素が供給される。また、セパレータ5bに設けられている流路6bからは空気のような酸化性ガスBが流され、酸素が供給される。これらガスの供給により電気化学反応が生じて直流電力が発生する。

【0011】固体高分子型燃料電池セパレータに求められる機能は、(1)燃料極側で、燃料ガスを面内均一に供給する“流路”としての機能、(2)カソード側で生

成した水を、燃料電池より反応後の空気、酸素といったキャリアガスとともに効率的に系外に排出させる“流路”としての機能、(3)長時間にわたって電極として低電気抵抗、良電導性を維持する単セル間の電氣的“コネクタ”としての機能、および(4)隣り合うセルで一方のセルのアノード室と隣接するセルのカソード室との“隔壁”としての機能などである。

【0012】これまで、セパレータ材料としてカーボン板材の適用が鋭意検討されてきているが、カーボン板材には“割れやすい”という問題があり、さらに表面を平坦にするための機械加工コストおよびガス流路形成のための機械加工コストが非常に高くなる問題がある。それぞれが宿命的な問題であり、燃料電池の商用化そのものを難しくさせかねない状況がある。

【0013】カーボンの中でも、熱膨張性黒鉛加工品は格段に安価であることから、固体高分子型燃料電池セパレータ用素材として最も注目されている。しかしながら、ガス透過性を低減して前記隔壁としての機能を付与するためには、“複数回”に及ぶ樹脂含浸と焼成を実施しなければならない。また、平坦度確保および溝形成のための機械加工コスト等今後も解決すべき課題が多く、実用化されるに至っていないのが現状である。

【0014】こうした黒鉛系素材の適用の検討に対峙する動きとして、コスト削減を目的に、セパレータにステンレス鋼を適用する試みが開始されている。

【0015】特開平10-228914号公報には、金属製部材からなり、単位電池の電極との接触面に直接金めっきを施した燃料電池用セパレータが開示されている。金属製部材として、ステンレス鋼、アルミニウムおよびNi-鉄合金が挙げられており、ステンレス鋼としては、SUS304が用いられている。この発明では、セパレータは金めっきが施されているので、セパレータと電極との接触抵抗が低下し、セパレータから電極への電子の導通が良好となるため、燃料電池の出力電圧が大きくなるとされている。

【0016】特開平8-180883号公報には、表面に形成される不働態膜が大気により容易に生成される金属材料からなるセパレータが用いられている固体高分子型燃料電池が開示されている。金属材料としてステンレス鋼とチタン合金が挙げられている。この発明では、セパレータに用いられる金属の表面には、必ず不働態膜が存在しており、金属の表面が化学的に侵され難くなって燃料電池セルで生成された水がイオン化される度合いが低減され、燃料電池セルの電気化学反応度の低下が抑制されるとされている。また、セパレータの電極膜等に接触する部分の不働態膜を除去し、貴金属層を形成することにより、電気接触抵抗値が小さくなるとされている。

【0017】しかしながら、上記の公開公報に開示されている表面に不働態膜を備えたステンレス鋼のような金

属材料をそのままセパレータに用いても、耐食性が十分でなく金属の溶出が起り、溶出金属イオンにより担持触媒性能が劣化(以下、担持触媒の被毒と記す)する。また、溶出後に生成するCr-OH、Fe-OHのような腐食生成物により、セパレータの接触抵抗が増加するという問題があるので、金属材料からなるセパレータには、コストを度外視した金めっき等の貴金属めっきが施されているのが現状である。

【0018】これまでの金属材料のセパレータへの適用は、適用したという実績があるにすぎず、実用化にはほど遠い状況にある。

【0019】セパレータとして、高価な表面処理を施さない“無垢”で適用できる、電池環境での電気伝導性に優れると共に、耐食性に優れたステンレス鋼の開発が極めて強く望まれており、ステンレス鋼製セパレータの実用化が固体高分子型燃料電池の商用化、適用拡大の成否を握っていると言っても過言ではない。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、固体電解質型燃料電池のセパレータとして好適なステンレス鋼を提供することであり、具体的には高価な表面処理を施す必要がなく、無垢のままで使用しても、溶出金属イオンによる各電極担持触媒の被毒が低減され、腐食生成物による電極との接触電気抵抗の増加が抑制され、さらに不働態皮膜の強化による接触抵抗の増加が抑制されるステンレス鋼を提供する。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、以下の通りである。

【0022】(1)重量%で、C:0.012%以下、Si:0.01~0.6%、Mn:0.01~0.6%、P:0.026%以下、S:0.004%以下、N:0.02%以下、V:0.2%以下、Cu:0.01~0.8%、Ni:0.2~6%、Cr:10.5~35%、Mo:0.5~5%、Al:0.001~0.2%を含有し、かつC、N、CrおよびMo含有量は下記式①、②を満足する範囲内にあり、25℃におけるpHが2.6の硫酸水溶液を80℃に昇温した硫酸水溶液中で、0.2V vs. SCEにおける不働態保持電流密度が、50μA/cm²以下である固体高分子型燃料電池セパレータ用フェライト系ステンレス鋼。

【0023】

$C+N \leq 0.03\%$ ①

$10.5\% \leq Cr + 3 \times Mo \leq 43\%$ ②

ここで、元素記号は各元素の含有量(重量%)を示す。

(2)重量%で、C:0.012%以下、Si:0.01~0.6%、Mn:0.01~0.6%、P:0.026%以下、S:0.004%以下、N:0.02%以下、V:0.2%以下、Cu:0.01~0.8%、Ni:0.2~6%、Cr:10.5~35%、Mo:

0.5～5%、Al:0.001～0.2%を含有し、さらにNb:0.001～0.3%、Ti:0.001～0.15%の一方または双方を含み、かつC、N、Cr、Mo含有量は、下記式①および②を満足し、かつNbおよびTi含有量は下記式③および④を満足する範囲内にあり、25℃におけるpHが2.6の硫酸水溶液を80℃に昇温した硫酸水溶液中で、0.2V vs. SCEにおける不動態保持電流密度が $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下である固体高分子型燃料電池セパレータ用フェライト系ステンレス鋼。

【0024】

$C+N \leq 0.03\%$ ①

$10.5\% \leq Cr+3 \times Mo \leq 43\%$ ②

$6 \leq Nb/C \leq 25$ ③

$6 \leq Ti/(C+N) \leq 25$ ④

ここで、元素記号は各元素の含有量(重量%)を示す。本発明者らは、固体高分子型燃料電池セパレータに好適なステンレス鋼を開発するため、セパレータが置かれる環境において、ステンレス鋼表面から溶出する金属イオンを可能な限り低減することを目標に、単セルを用いて種々試験を実施した。その結果、以下の知見を得て本発明を完成するに至った。

【0025】a) セパレータが置かれるpHが1～3と低い環境(以下、単にセパレータ環境と記す)において、オーステナイト系ステンレス鋼は耐食性が不十分であり、金属の溶出が著しくセパレータには不適當である。

【0026】b) セパレータ環境で、フェライト系ステンレス鋼は良好な耐食性を発揮するが、一般のフェライト系ステンレス鋼では、電池性能に影響を及ぼす程度の金属の溶出が生じる。

【0027】c) 金属が溶出すると、腐食生成物(Feを主体とする水酸化物)が生成し、接触電気抵抗の増大をもたらす、かつ担持触媒性能に著しい悪影響を及ぼすので、起電力に代表される電池性能が短時間で劣化する。また、水素イオン(プロトン)交換基を有するフッ素系イオン交換樹脂膜の陽イオン伝導度にも悪影響を及ぼす。

【0028】d) 金属の溶出を防止するためには、フェライト系ステンレス鋼中の不純物のうち、S、P、V、Mnの含有量を低減すると共に、不動態被膜を強固にしなければならない。

【0029】e) 不動態被膜を強固にしても、被膜厚を厚くすると接触電気抵抗が増大し、電池効率が著しく低下する。

【0030】f) 不動態被膜を強固にするために、フェライト系ステンレス鋼に、適量のCuおよびNiを含有させるのが良く、それにより鋼表面の不動態化が促進され、不動態保持電流密度を低めるのに効果的で、溶出イオン量の低減に極めて有効である。

【0031】g) 特に、セパレータ環境での金属の溶出防止には、Sの低減とCuおよびNi複合添加による相乗効果が大きい。

【0032】h) セパレータ環境で金属の溶出を抑制するためには、25℃におけるpHが2.6で、80℃に昇温した硫酸水溶液中で不動態の状態を維持し続けなければならない。すなわち、上記硫酸溶液中で、0.2V vs. SCEにおける不動態維持電流密度は $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下になるようにしなければならない。

【0033】i) そのためには、CrとMoの含有量は $(Cr+3 \times Mo)$ が10.5～43%の範囲内になるようにする必要がある。

【0034】j) 積極的にMoを添加することで、耐食性が確保されるが、Moは溶出したとしても、アノードおよびカソード部に担持されている触媒の性能に対する影響が比較的軽微である。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、本発明のフェライト系ステンレス鋼の化学組成を規定した理由を詳しく説明する。なお、下記の%表示は重量%を示す。

【0036】C、N: 鋼中のC、Nは、常温韌性改善の目的から、Cは0.012%以下、Nは0.02%以下で、かつC+N値で0.03%以下とすることが必要である。C、Nは、浸入型元素であり、高純度フェライト系ステンレス鋼の母材韌性、溶接部耐食性および韌性劣化の原因となる。C、Nは厳しく制限することが、高純度フェライト系ステンレス鋼の製造工程での熱延コイル韌性対策となり、製造コストの上昇を避けることができる。鋼中のC、Nを極低化すればするほど常温韌性は改善するので低ければ低い程良い。

【0037】Si: 鋼中のSi量は、0.01～0.6%の範囲内であることが必要である。Siは、量産鋼においてはAlと同様に有効な脱酸元素である。0.01%未満では脱酸が不十分となり、一方0.6%を超えると成形性が低下するので、Si含有は0.01～0.6%とした。0.1%から0.25%前後が生産性、成形性の改善、生産コスト低減の観点からは最も望ましい。

【0038】Mn: 鋼中Mn量は、0.01～0.6%の範囲内であることが必要である。通常、Mnは、鋼中のSをMn系の硫化物として固定する作用があり、熱間加工性を改善する効果がある。また脱酸元素あるいはNiバランス調整元素として積極的に添加しても良い。これらの効果を得るには、0.01%以上が必要である。一方、上限は0.6%とする。これは、不動態を維持している状態においても金属の溶出がわずかに進行するが、0.6%を超える量になると、溶出したMnイオンが、アノードおよびカソード触媒層の被毒に対して少なからず影響を及ぼすためである。

【0039】P: 鋼中のP量は、0.026%以下であることが必要である。通常のステンレス商用鋼のP含有

レベルは、0.026%から0.035%程度である。セパレータにとっては、PはSと並んで最も有害な不純物である。低ければ低い程望ましい。

【0040】S：鋼中のS量は、0.004%以下とすることが必要である。Sは、鋼中共存元素および鋼中のS量に応じて、Mn系硫化物、Cr系硫化物、Fe系硫化物、Ti系硫化物、これらの複合硫化物および酸化物との複合非金属介在物としてほとんどは析出している。しかしながら、セパレータ環境においては、いずれの組成の非金属介在物も、程度の差はあるものの腐食の起点として作用し、不働態化の維持、腐食溶出抑制に有害である。

【0041】また、燃料電池が作動している状況において、フェライト系ステンレス鋼からなるセパレータとMEA (Membrane Electrode Assembly) 間の隙間内は、電池反応および/または酸素濃度差電池腐食が起こることにより隙間内のpHが低下し、マイクロ電池腐食を起こしやすい状況となるが、硫化物系非金属介在物はその際の腐食起点、加速因子として大きな影響を及ぼす。通常量の産鋼の鋼中S量は、0.005%超え0.008%前後であるが、上記の有害な影響を防止するためには0.004%以下に低減する必要がある。望ましい鋼中S量は0.002%以下であり、最も望ましい鋼中S量レベルは、0.001%未満であり、低ければ低い程良い。

【0042】V：鋼中のVは、0.2%以下にする必要である。一般に、Vはステンレス鋼を溶製する際の必須溶解原料であるCr源中に不純物として含有されており、ある程度の混入は不可避である。但し、溶出したVは、アノードおよびカソード部に担持されている触媒の性能に対して少なからず悪影響を及ぼす。電池特性維持の上から、許容できる上限は0.2%であり、低ければ低い程良い。

【0043】Cu：Cuは、0.01~0.8%とする必要がある。フェライト系ステンレス鋼は、不働態皮膜が不安定となる臨界pH以上のpH環境においては、Niを多量に含有するオーステナイト系ステンレス鋼に比べて優れた耐食性を示し、不働態維持状態における溶出速度も小さい特徴を有している。この特徴は、フェライト系ステンレス鋼中にCuを添加することにより、一層改善される。

【0044】固体高分子型燃料電池用セパレータ環境含め、不働態保持状態にある素材からの金属溶出を低減させるために、適正量のCuを添加すると不働態化を促進し、不働態保持電流密度を低めることに極めて効果的である。不働態化の程度が顕著に改善されることは、溶出金属イオン量を低減することによって極めて有効なことであり、ひいては溶出金属イオンによる触媒被毒の程度を顕著に改善するために極めて有効である。これらの効果を得るためには0.01%以上含有させることが必要

で、0.8%を超えると効果がほぼ飽和し、製造性低下、製造コストアップの原因となる。したがって、Cu含有量は0.01~0.8%とした。0.15~0.65%が最も効果的である。

【0045】Ni：Ni含有量は、0.2~6%の範囲内とする必要がある。Niは、Cuと同様に、フェライト系ステンレス鋼の不働態皮膜を安定にして、不働態皮膜が不安定となる臨界pH以上のpH環境における不働態維持状態における金属の溶出速度を小さくする効果を有している。Niを含有させることにより、セパレータ環境での不働態保持状態での金属溶出が低減し、溶出金属イオンによる触媒被毒の程度が顕著に改善される。この効果を得るためには0.2%以上が必要である。

【0046】Niのこの効果は、特にCuと複合で含有させ、かつS量を低減することにより、一層顕著になる。しかし、6%を超えると、フェライト-オーステナイトの二相組織、あるいは、マルテンサイト組織となり、成形性が劣化する。二相組織では、成形性に方向性が強くなり、またマルテンサイト系では、強度が高くなり、セパレータのような鋼板の成形が必要な用途には不向きである。

【0047】Cr、Mo：Cr、Moはともに、耐食性を確保する上での基本合金元素である。含有量が高いほど高耐食となるが、高Cr化するに伴い常温靱性が低下する傾向があり、Cr量で35%を超えると量産での生産は困難となる。また、10.5%未満では、その他の元素を変化させてもセパレータとして必要な耐食性の確保が困難となる。

【0048】MoはCrに比べ、少量で耐食性を改善する効果がある。0.5%未満ではMoの効果が明確でなくなる。一方、5%を超えて含有させると、シグマ相等の金属間化合物の析出回避が困難であり、鋼の脆化の問題から生産が困難となるので上限を5%とする。積極的にMo添加することで、耐食性が確保される。Moが溶出したとしても、アノードおよびカソード部に担持されている触媒の性能に対する影響は比較的軽微である。

【0049】(Cr%+3×Mo%)：セパレータ用ステンレス鋼としては、固体高分子型燃料電池の作動温度である70℃から高々100℃の環境において不働態化の状態にあり、かつ、継時的にも接触電気抵抗値が低いことが必要である。不働態皮膜厚さ増加と腐食生成物生成を実用的な範囲で抑制する必要がある。そのための必要条件として、実際の作動状態にある電池内部の模擬環境として妥当と判断される「25℃におけるpHが2.6の硫酸水溶液80℃中」で不働態化していることが少なくとも必要である。本環境で、0.2V vs. SCEにおける不働態維持電流密度が50 μ A/cm²以下である必要がある。本条件を満たすためには、少なくとも、CrおよびMoの含有量は、腐食指数である(Cr%+3×Mo%)が10.5~43%の範囲内にあることが必

要である。

【0050】Al: Alは脱酸に有効であり、その効果を得るためには0.001%以上が必要である。しかし、0.2%を超えると更なる改善硬化が認められなくなるとともに、製造コストアップが大きくなり過ぎるため0.2%以下とする。

【0051】Nb、Ti: 鋼中C、Nとの結合力がCrよりも強い合金元素であるNbおよびTiの1種または2種を、必要により含有させる。Nbは、0.001~0.3%でかつ、Nb(%) / C(%)は6~25の範囲で、またTiは、0.001~0.15%で、かつTi(%) / C+N(%)は6~25の範囲内とする。

【0052】Nb、Tiは、低温靱性改善に極めて効果的である。鋼板の成形性改善に果たす効果も大きい。ただし、腐食に伴い溶出したNbは、腐食面に腐食生成物として堆積し、接触電気抵抗を高める弊害がある。また、腐食に伴い溶出したTiは、固体高分子型燃料電池アノードおよびカソード極側に担持している触媒性能を低める害がある。したがって、含有させる場合は必要最低量にする必要があり、上記範囲内であれば上記の効果

が得られ、かつ上記弊害を避けることができる。また、NbとTiを同時に添加することで、冷延鋼板素材の加工性が改善される。

【0053】希土類元素(REM): 希土類元素は、溶鋼段階でSとの結合力が極めて強いので、Sを無害化する。必要によりミッシュメタルのような形で含有させても良い。含有量は、0.1%以下の微量で十分効果が得られる。

【0054】上記元素以外の元素を必要により含有させてもよい。例えば、熱間加工性改善には、0.1以下の微量のCa、MgやBを含有させるのがよい。

【0055】

【実施例】表1に示した27種の化学組成のフェライト系ステンレス鋼を高周波誘導加熱方式の150kg真空溶解炉で溶解した。溶解原料としては、市販の不純物の少ない原料を厳選して使用し、鋼中の不純物量を調整した。

【0056】

【表1】

No.	C	Si	Mn	P	S	Co	Ni	Cr	Mo	Ti	V	N	Al	Nb	C+N	Cr+3Mo	Nb/C	Ti/C+N
1	0.022	0.07	0.08	0.011	0.0006	0.10	0.52	16.8	1.02	0.11	0.007	0.005	0.010	-	0.0072	19.9	-	15.3
2	0.021	0.10	0.08	0.011	0.0008	0.61	0.22	17.2	2.03	0.10	0.006	0.005	0.011	-	0.0071	23.3	-	14.1
3	0.020	0.12	0.08	0.012	0.0008	0.42	0.45	17.1	2.08	0.11	0.006	0.005	0.012	-	0.0070	26.0	-	15.7
4	0.021	0.11	0.08	0.011	0.0009	0.35	0.80	19.1	2.02	0.11	0.005	0.005	0.009	-	0.0071	25.2	-	15.5
5	0.023	0.10	0.09	0.010	0.0007	0.12	2.03	19.2	3.10	0.12	0.006	0.005	0.010	-	0.0073	28.5	-	16.4
6	0.021	0.12	0.08	0.013	0.0009	0.70	2.12	19.1	4.00	0.10	0.004	0.004	0.010	-	0.0070	31.1	-	14.3
7	0.018	0.10	0.08	0.010	0.0005	0.50	26.0	26.0	3.02	0.10	0.006	0.004	0.011	-	0.0058	35.1	-	17.2
8	0.017	0.11	0.09	0.011	0.0006	0.15	3.99	26.5	3.96	0.10	0.007	0.005	0.012	-	0.0067	38.4	-	14.9
9	0.018	0.10	0.10	0.011	0.0008	0.01	0.25	29.2	4.02	-	0.005	0.005	0.011	-	0.0068	41.3	-	1.5*
10	0.021	0.11	0.10	0.010	0.0009	0.01	2.01	29.2	4.02	-	0.008	0.006	0.010	-	0.0081	41.3	-	1.2*
11	0.022	0.10	0.10	0.012	0.0004	0.42	2.01	29.2	4.01	-	0.009	0.006	0.010	-	0.0082	41.2	-	-
12	0.024	0.09	0.08	0.009	0.0007	0.01	0.25	30.3	2.12	-	0.008	0.005	0.011	-	0.0074	36.7	-	-
13	0.045	0.10	0.08	0.012	0.0008	0.25	1.02	30.1	1.95	-	0.008	0.005	0.009	0.10	0.0095	36.0	22.2	-
14	0.102	0.08	0.08	0.006	0.0006	0.52	2.16	32.2	2.56	0.12	0.008	0.005	0.010	0.08	0.0152	39.9	7.8	8.0
15	0.120	0.42	0.38	0.008	0.0042*	0.007*	0.01*	16.8	-	0.11	0.120	0.007	0.011	-	0.0190	-	-	5.8*
16	0.180*	0.47	0.38	0.008	0.0075*	0.008*	0.15*	17.0	0.30*	0.12	0.120	0.005	0.009	-	0.0230	17.9	-	5.2*
17	0.130*	0.36	0.39	0.008	0.0065*	0.20	0.15*	17.1	0.61	0.10	0.110	0.005	0.010	-	0.0180	18.9	-	0.6*
18	0.130*	0.31	0.39	0.028	0.0068*	0.010	0.01*	19.2	-	0.10	0.130	0.005	0.009	-	0.0180	-	-	0.6*
19	0.180*	0.33	0.45	0.028	0.0065*	0.15	0.12*	19.1	0.39*	0.11	0.110	0.008	0.012	-	0.0260	20.3	-	4.2*
20	0.160*	0.37	0.49	0.008	0.0088*	0.75	0.15*	19.2	1.92	0.13	0.110	0.004	0.009	-	0.0200	25.0	-	6.5
21	0.210*	0.31	0.27	0.009	0.0065*	-	0.15*	26.1	3.01	-	0.110	0.007	0.010	-	0.0280	35.1	-	-
22	0.220*	0.25	0.28	0.005	0.0085*	0.09	-	26.2	5.16	0.12	0.120	0.008	0.013	-	0.0300	41.7	-	4.0*
23	0.210*	0.18	0.27	0.028*	0.0085*	0.12	0.08*	29.1	0.42*	-	0.110	0.007	0.009	0.18	0.0028	30.4	-	-
24	0.260*	0.19	0.25	0.031*	0.0084*	0.12	0.10*	29.2	5.42	-	0.250*	0.008	0.008	-	0.0320*	45.5*	8.6	-
25	0.580*	0.34	1.20*	0.030*	0.0061*	0.23	8.21*	18.5	0.08*	-	0.080	0.031*	0.002	-	0.0890*	18.7	-	-
26	0.130*	0.62*	1.00*	0.028*	0.0082*	0.24	12.3*	17.5	2.24	-	0.070	0.023*	0.003	-	0.0360*	24.2	-	-
27	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
28	0.210*	0.21	0.21	0.028*	0.0065*	0.15	0.10	9.8*	-	-	0.012	0.024*	0.012	-	0.033*	9.8*	-	-

* 本発明で規定する範囲外を示す

【0057】造塊した横断面が丸形のインゴットは、大気中で1230℃に3時間加熱した後、プレス方式鍛造機で熱間鍛造し、各インゴットを下記2種の寸法の試験用スラブに仕上げた。

【0058】

①厚さ30mm、幅100mm、長さ120mm
 ②厚さ70mm、幅380mm、長さ550mm
 ①のスラブは、熱間圧延して厚さ6mmの熱延鋼板とし、次いで量産での熱延終了直後の温度履歴を模擬した断熱材巻き付け条件で徐冷した。常温での熱延コイルの

靱性を調べるためシャルピー衝撃試験に供した。試験片は、JIS-4号ハーフサイズとした。②のスラブは、機械加工でスラブ表面を切削加工して、表面の酸化スケールを除去し、厚さ62mmのスラブに仕上げた。このスラブを大気中で1200℃に加熱し、熱間圧延して厚さ4mmに仕上げた後、①と同様、量産での熱延終了直後の温度履歴を模擬した断熱材巻き付け条件で徐冷した。

【0059】この熱延鋼板に、化学組成に応じて下記の温度で、保持4分の溶体化処理を施し、強制空冷した。

- ① 表1のNo. 1～4、15～20、28の化学組成の熱延鋼板 ……930℃
 ② 表1のNo. 5～8、12、13、21、22の熱延鋼板 ……1000℃
 ③ 表1のNo. 9～11、23～26の熱延鋼板 ……1080℃

各温度は、再結晶が進行し、金属間化合物が固溶する温度とした。在炉時間はおよそ20分であった。

【0060】次いで、溶体化処理した熱延鋼板を、多段式ゼンジャー型ロール圧延機を用い途中で中間焼鈍を挟みながら、冷間圧延をおこない厚さ0.3mmに仕上げた。最終仕上げ焼鈍は、露点が-50℃以下である水素雰囲気の水素光輝焼鈍炉内で行い、温度は熱間圧延素材の焼鈍温度と同じとした。保持時間は1分であり、在炉時間で約3分であった。

【0061】この冷間圧延焼鈍材から、下記寸法のセパレータ模擬環境での不動態皮膜の評価をおこなうための試験片、および実際の固体高分子型燃料電池への装填用のセパレータをプレス成形により製作した。

【0062】なお、比較例のNo. 27については、模擬環境用試験片およびセパレータを作製後、片側5μm厚さの金めっきを施した。

【0063】模擬環境用試験片：

厚さ0.3mm、幅10mm、長さ10mm
セパレータ：

厚さ0.3mm、縦80mm、横80mm

ガス流路：高さ0.8mm、山と山との間隔1.2mm

(コルゲート加工) これらをの表面をショット加工用SiC砥粒を用いて機械的にショット研磨仕上げし、5% HNO₃+3% HF、40℃中で15分間の超音波洗浄を行い、さらに、試験直前に6%水酸化ナトリウム水溶液を用いたアルカリ噴霧脱脂処理を行い、流水で簡易水洗後、バッチ型水槽で蒸留水浸漬洗浄を3回を行い、さらに蒸留水噴霧洗浄を4分間行って冷風ドライヤー乾燥させた後、各試験に供した。

【0064】模擬環境での試験として、特級試薬の硫酸を用いて作成した25℃におけるpHが2.6である硫酸水溶液を80℃に昇温し、その溶液中に試験片を6時間浸漬した。不動態化の有無は、腐食減量、素材表面からの水素気泡発生の有無、試験溶液の色変化から評価すると共に、金属の溶出程度をより正確に調べるため、0.2V vs SCE における不動態保持電流密度を測定した。

【0065】シャルピー衝撃試験結果およびセパレータ模擬環境における試験結果は、表2に示す通りであった。

【0066】

【表2】

No.	25℃におけるpHが2.6である硫酸水溶液80℃における不動態化の有無		固体電解質型燃料電池セル装填による評価		圧延後空冷した熱延鋼板の常温(25℃)でのシャルピー衝撃試験吸収エネルギー値(試験片：JIS-4号ハーフサイズ) (kgf-m/cm ²)	備考
	0.2V vs. SCEにおける不動態保持電流密度(μA/cm ²)	1時間経過後の単セル電圧低下率	1-(経過後電圧/初期電圧)			
1	有り	10～20	<0.05	<0.05	>15	本発明例
2	"	10～20	<0.05	<0.05	>15	
3	"	10～20	<0.05	<0.05	>15	
4	"	10～20	<0.05	<0.05	>15	
5	"	<10	<0.05	<0.05	>15	
6	"	<10	<0.05	<0.05	>15	
7	"	<10	<0.05	<0.05	>15	
8	"	<10	<0.05	<0.05	>15	
9	"	<10	<0.05	<0.05	>15	
10	"	<10	<0.05	<0.05	>15	
11	"	<10	<0.05	<0.05	>15	
12	"	<10	<0.05	<0.05	>15	
13	"	<10	<0.05	<0.05	>15	
14	"	<10	<0.05	<0.05	>15	
15	無し	50～70	0.4～0.8	0.4～0.8	2	比較例
16	"	50～70	0.4～0.8	0.4～0.8	2	
17	"	50～70	0.3～0.8	0.3～0.8	2	
18	"	50～70	0.4～0.8	0.4～0.8	2	
19	"	50～70	0.3～0.8	0.3～0.8	2	
20	有り	50～70	0.3～0.8	0.3～0.8	2	
21	"	30～70	0.3～0.6	0.3～0.6	2	
22	"	30～70	0.3～0.6	0.3～0.6	1	
23	"	20～60	0.2～0.4	0.2～0.4	2	
24	"	20～60	0.2～0.4	0.2～0.4	1	
25	"	10～20	0.2～0.4	0.2～0.4	25	
26	"	10～20	>0.8	>0.8	28	
28	無し	>100	>0.8	>0.8	26	
27	"	<10	<0.05	<0.05	28	

【0067】表2から明らかなように、本発明例では、80℃に昇温した25℃におけるpHが2.6である硫酸水溶液中で不動態化状態にあり、溶出の程度を示す“不動態保持電流密度”も30μA/cm²以下となつて

いる。

【0068】ステンレス鋼を固体高分子型燃料電池用セパレータとして適用する際には、不動態保持電流密度を可能な限り低いレベルとすることが望ましいことは言う

までもない。安定して低い値をとることが重要であり、 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 未満が最も望ましく、次いで $10 \sim 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であることが望ましい。

【0069】比較例の $50 \sim 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ は抑制されていると言えるが、セパレータから比較的大きな溶出が起きている状態であることを示している。

【0070】本発明者らは、燃料電池用セパレータ材料としての適用可否を判断する基準として、実機単セル電池での性能特性との関係から不動態保持密度電流 $> 50 \mu\text{m}/\text{cm}^2$ では性能が不十分であると判断した。不動態保持電流密度が $50 \mu\text{m}/\text{cm}^2$ 以下の材料においては、実単セル評価試験でも、問題となる程度の経時的性能劣化を確認するには至っておらず、迅速模擬環境評価条件として極めて適切であると判断している。本結果においても、発明例の鋼は固体高分子型燃料電池環境で最も望ましい金属素材のひとつである金めっき素材（供試鋼27）と同じレベルであり、相対的に見て良好な性能が確保できると判断された。

【0071】次に、実際の固体高分子型単セル電池内部にセパレータとして装填した状態での特性評価として、電池内に燃料ガスを流してから1時間経過後に単セル電池の電圧を測定し、初期の電圧と比較することにより電圧の低下率を調べた。なお、低下率は、 $1 - (1 \text{時間経過後の電圧} V / \text{初期電圧} v)$ により求めた。

【0072】評価に用いた固体高分子型燃料単セル電池は、米国Electrochem社製市販電池セル“FC50（商品名）”を改造して用いた。

【0073】アノード極側燃料用ガスとしては99.9999%水素ガスを用い、カソード極側ガスとしては空気を用いた。電池本体は全体を $78 \pm 2^\circ\text{C}$ に保温すると共に、電池内部の湿度制御を、セル出側の排ガス水分濃度測定をもとに入り側で調整した。設定湿度は、 $78 \pm 2^\circ\text{C}$ である。電池内部の圧力は、1気圧である。水素ガス、空気の電池への導入ガス圧は $0.04 \sim 0.20 \text{ bar}$ で調整した。セル性能評価は、単セル電圧で $500 \text{ mA}/\text{cm}^2 - 0.62 \text{ V}$ となるのを確認できた状態より経時的に測定を行った。

【0074】単セル性能測定用システムとしては、米国

スクリブナー社製S90 シリーズを基本とした燃料電池計測システムを改造して用いた。電池運転状態により、特性に変化があると予想されるが、同一条件での比較評価である。

【0075】結果を表2に示す。

【0076】表2から明らかなように、本発明例では電圧低下率は全て0.05以下であり、No.27の高価で高耐食性の金めっきしたセパレータと同等となった。それに対して本発明で規定した化学組成を外れた比較例では、電圧低下率が0.2～0.8と極めて大きかった。

【0077】一部の試験片で、長時間の試験を実施して評価おこなったが、表2に示した短時間試験結果と近似した相関結果が得られた。

【0078】ステンレス鋼の常温での靱性は、一般にオーステナイト系ステンレス鋼に比べてフェライト系ステンレス鋼は劣っている。しかし、表2のシャルピー試験結果から明らかなように、鋼中のC、N含有量が高い比較例の鋼に比べて、C、N含有量が低い一連の本発明例の鋼は格段に優れた靱性を有している。すなわち、高純度フェライト系ステンレス鋼製造時に問題となる熱延コイル常温靱性は良好であると言える。一般に常温靱性は、板厚が薄くなると見かけ上改善されるため、本発明の鋼のレベルであれば実用上全く問題がない。

【0079】

【発明の効果】本発明のフェライト系ステンレス鋼は、固体高分子型燃料電池のセパレータ用として、高価な金めっきを施さなくて無垢のまま使用でき、極めて優れた電気特性を発揮するので、安価な固体高分子型燃料電池の製造に貢献するところ大である。

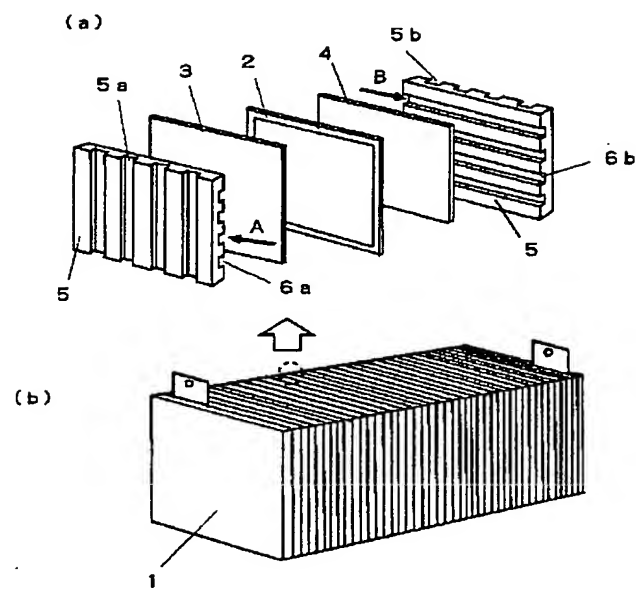
【図面の簡単な説明】

【図1】固体高分子型燃料電池の構造を示す図である。

【符号の説明】

- 1 燃料電池
- 2 固体分子電解質膜
- 3 燃料電極膜
- 4 酸化剤電極膜
- 5 a、5 b セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 土井 敬史
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06 CC03 EE08 HH05 HH06
HH08

THIS PAGE BLANK (USPTO)